

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-061033

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

---

(51)Int.Cl. C09D163/00  
B05D 3/06  
B05D 7/24  
C09D 5/00

---

(21)Application number : 09-228868

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1997

(72)Inventor : IKUSHIMA SATOSHI  
WADA SEIJI  
OKUMURA YASUMASA

---

(54) COATING COMPOSITION AND APPLICATION METHOD THEREOF

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which forms a film which does not soften when exposed to a high temperature of 60° C or higher, has a high long-term stain resistance and allows easy removal of the stain attached thereto.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) a compound which contains two or more alicyclic epoxy groups per molecule and has an average molecular weight of lower than 2,000, (B) an epoxy group-containing acrylic resin wherein the average molecular weight is from 2,000 to 50,000, the hydroxyl value is from 10 to 150 mg KOH/g and the epoxy equivalent is not more than 220, (C) a heat-latent, cationic polymerization catalyst and (D) a photo-functional, cationic polymerization catalyst. The mol ratio of the epoxy groups in component (A) to component (B) is from 1:1 to 1:0.05.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-61033

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | F I             |
|----------------------------|------|-----------------|
| C09D163/00                 |      | C09D163/00      |
| B05D 3/06                  | 102  | B05D 3/06 102 C |
| 7/24                       | 302  | 7/24 302 U      |
| C09D 5/00                  |      | C09D 5/00 C     |

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全18頁)

|           |                  |          |   |
|-----------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平9-228868      | (71) 出願人 | 000001409<br>関西ペイント株式会社<br>兵庫県尼崎市神崎町33番1号   |
| (22) 出願日  | 平成9年(1997) 8月11日 | (72) 発明者 | 生島 聡<br>神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関<br>西ペイント株式会社内  |
|           |                  | (72) 発明者 | 和田 誠司<br>神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関<br>西ペイント株式会社内 |
|           |                  | (72) 発明者 | 奥村 保正<br>神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関<br>西ペイント株式会社内 |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 小田島 平吉 (外2名)                            |

(54) 【発明の名称】 塗料組成物およびその塗装法

(57) 【要約】

【課題】 塗膜が60℃以上の高温に晒れても軟化せず、長期耐汚染性に優れ、しかも付着した汚染物質を容易に除去することが可能な塗膜を形成する塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、

(B) 数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mg KOH/gおよびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 熱潜在性カチオン重合性触媒および(D) 光官能性カチオン重合性触媒を含有し、そして(A)成分のエポキシ基対(B)成分のエポキシ基のモル比が1:1~1:0.05の範囲内にある有機溶剤系塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、

(B) 数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mg KOH/gおよびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 熱潜在性カチオン重合性触媒および(D) 光官能性カチオン重合性触媒を含有し、そして(A)成分のエポキシ基対(B)成分のエポキシ基のモル比が1:1~1:0.05の範囲内にある有機溶剤系塗料組成物。

【請求項2】 (A)成分と(B)成分の平均エポキシ当量が300以下である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 (B)成分のエポキシ基が脂環式エポキシ基またはグリシジル(メタ)アクリレート由来のエポキシ基である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項4】 請求項1記載の塗料組成物を塗装し、該塗膜中の有機溶剤を除去してから、光を照射して半硬化したのち、加熱により完全硬化することを特徴とする塗装方法。

【請求項5】 請求項1記載の塗料組成物を塗装し、加熱により塗膜を半硬化したのち、光照射により完全硬化することを特徴とする塗装方法。

【請求項6】 少なくとも1種の着色塗料および少なくとも1種のクリアー塗料を順次塗装して複層塗膜を形成するにあたり、最上層のクリアー塗膜を形成するクリアー塗料として請求項1記載の塗料組成物を使用することを特徴とする塗装方法。

【請求項7】 被塗物が自動車車体である請求項4~6のいずれかに記載の塗装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗膜が60℃以上の高温に晒されても軟化せず、長期耐汚染性に優れ、しかも付着した汚染物質を容易に除去することが可能な塗膜を形成する塗料組成物、およびその塗装法に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】自動車外板の上塗装料(特にクリアー塗料)としては、一般に、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料が使用されている。この塗料の塗膜は耐候性および仕上り外観などは良好であるが、近年クローズアップされた「耐酸性雨性」が十分でないという課題を有している。この耐酸性雨性を改良した上塗装料として、メラミン樹脂を使用せず、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料(通称、酸エポキシ型塗料)が提案されている。この酸エポキシ型塗料の硬化塗膜は、耐候性および仕上り外観に優れ、しかも耐候性も良好であるが、耐汚染性に劣り、付着した汚染物質を痕跡なく除去することが困難であるという課題を有していることが判明した。

【0003】自動車外板の上塗装膜には、汚染物質(例えば、鳥糞、花粉、虫の死骸など)、鉄粉、砂泥、排気スス(カーボン、パラフィンなど)が付着したり、浸み込んだり、めり込んだりして汚染しやすい。例えば、塗膜に付着した鳥糞は、乾燥固化の際に凝縮するが、それに伴って塗膜面も縮んでその部分の光沢や鮮映性などの外観が低下し、また、花粉や虫の死骸などは、雨などで濡れるとたんぱく質やアミノ酸などが溶出し、これが塗膜に浸み込んで汚染源になるものと思われる。また、鉄粉、砂泥、排気ガスなどは、塗膜に付着またはめり込んだりして汚染源になる。

【0004】一方、自動車外板部は屋外放置すると、太陽熱により60℃以上になることがあり、かかる高温では上塗装膜が軟化して、これらの汚染がさらに促進されやすくなる。

【0005】このようにして塗膜が汚染されると、単に抜き取ったりまたは洗剤やワックスなどを使用しても除去することができず、美観性を損ねることになる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、自動車用上塗装料として用いられている従来の有機溶剤系塗料(例えば、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料、酸エポキシ型塗料など)と比較して、耐候性、仕上り外観、耐酸性などが同等またはそれ以上であり、しかも耐汚染性が良好な塗膜を形成することのできる新規な有機溶剤系塗料を開発することである。

【0007】本発明者らは、上記目的の達成のため鋭意研究を行った結果、1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mg KOH/gかつエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、熱潜在性カチオン重合性触媒および光官能性カチオン重合性触媒を含有する有機溶剤系塗料から形成される硬化塗膜は、60℃以上の高温に晒されても軟化することがなく、汚染物質が浸み込んだりめり込んだりすることがなく、汚染物質が付着しても容易に除去することができ、長期耐汚染性が極めて優れており、しかも耐候性、仕上り外観、耐酸性などにも優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0008】かくして、本発明は、(A)1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、(B)数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mg KOH/gおよびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C)熱潜在性カチオン重合性触媒および(D)光官能性カチオン重合性触媒を含有し、そして(A)成分のエポキシ基対(B)成分のエポキシ基のモル比が1:1~1:0.05の範囲内にある有機溶剤系塗料を提供するものである。

【0009】本発明はまた、少なくとも1種の着色染料および少なくとも1種のクリヤー塗料を順次塗装するにあたり、少なくとも最上層のクリヤー塗膜を形成するクリヤー塗料として上記本発明の有機溶剤系塗料組成物を使用することを特徴とする塗装法を提供するものである。

【0010】本発明の塗料を用いれば、ツーコン硬度(20℃)が15以上、好ましくは17~25の硬質塗膜を容易に形成せしめることができる。

【0011】ここで、「ツーコン硬度(20℃)」は、塗料をガラス板に硬化塗膜で30μmになるように塗装し、所定の条件、例えば140℃で30分加熱硬化させた塗膜を、20℃において、American Chain & Cable Company製のTUKON microhardness testerにて測定したときの値であり、その数値が大きいほど硬質であることを意味する。従来の熱硬化性塗料によって形成される硬化塗膜のツーコン硬度(20℃)は通常5~10であり、本発明の塗料は、それよりもはるかに硬質の硬化塗膜を形成することができるようにしたことに1つの大きな特徴がある。

【0012】以下、本発明の塗料について、さらに具体的に説明する。

【0013】(A)成分：1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量2,000未満のポリエポキシ化合物である。ここで、「脂環式エポキシ基」は、脂環式炭化水素の環を構成する2個の隣接炭素原子と1個の酸素原子により形成されるオキシラン環(2個の炭素原子と1個の酸素原子とで構成される3員環)であり、上記の脂環式炭化水素は、一般に3~12個、好ましくは5~6個の環炭素原子を有することができる。

【0014】(A)成分は、かかる脂環式エポキシ基を1分子中に2個以上、好ましくは2~3個有し、かつ数平均分子量が2,000未満、好ましくは100~1,500の化合物である。また、該(A)成分は、50~500、特に100~300のエポキシ当量を有することが好ましい。

【0015】かかる(A)成分としては、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、エチレングリコールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ

-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレートなどが挙げられる。

【0016】(B)成分：数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mg KOH/gおよびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂である。

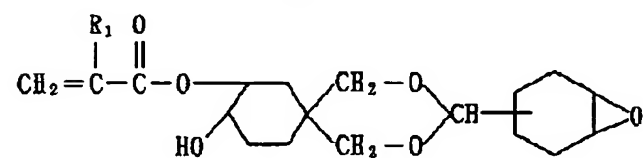
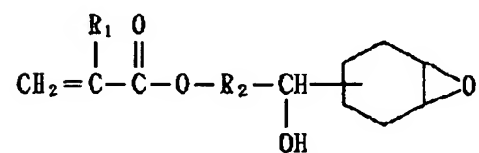
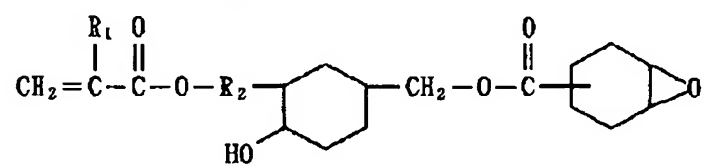
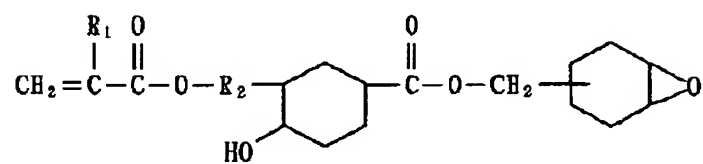
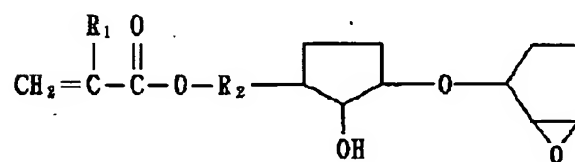
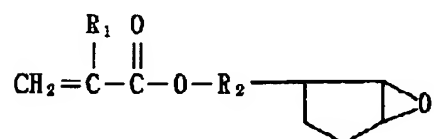
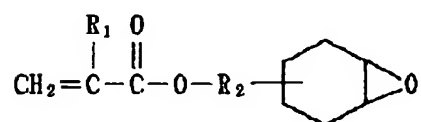
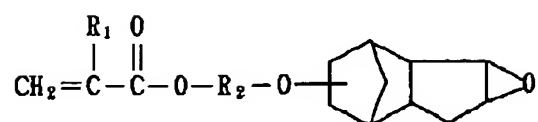
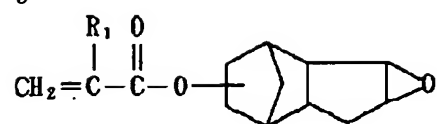
【0017】(B)成分のアクリル樹脂が有する「エポキシ基」としては、上記脂環式エポキシ基およびグリシジル(メタ)アクリレートに由来するエポキシ基が特に好適であるが、その他に、脂環式炭化水素の環を構成する1個の炭素原子とオキシラン環を構成する1個の炭素原子が共通しているスピロ型のエポキシ基なども含まれる。

【0018】かかる(B)成分は、例えば、エポキシ基含有重合性モノマー(B-1)、水酸基含有重合性モノマー(B-2)およびアクリル系重合性モノマー(B-3)を必須成分とし、さらに必要に応じて他の重合性モノマー(B-4)を使用し、共重合することにより得ることができる。

【0019】エポキシ基含有重合性モノマー(B-1)は、1分子中にエポキシ基および重合性不飽和二重結合をそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であり、具体的には例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2-(1,2-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-5(6)-イル)オキシエチル(メタ)アクリレート、5,6-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-2-イル(メタ)アクリレート、1,2-エポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン-5-イル(メタ)アクリレート、2,3-エポキシシクロペンテニル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル化ポリカプロラク톤の(メタ)アクリレート、アクリル酸またはメタクリル酸と上記(A)成分との等当量反応生成物、下記一般式で示される化合物などが挙げられる。

【0020】

【化1】



【 0 0 2 1 】

【 化 2 】



とができる。

【0026】i) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシ基含有重合性モノマー、

ii) N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、

iii) エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル類、

iv) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピロリドンなど。

【0027】(B)成分は、上記のモノマー(B-1)、(B-2)および(B-3)を必須成分とし、さらに必要に応じて(B-4)を使用し、例えば、ラジカル重合触媒の存在下に通常の方法により溶液重合することによって調製することができる。

【0028】これらの各モノマーの構成比率は、得られる(B)成分の水酸基価が10~150mg KOH/g、好ましくは20~120mg KOH/g、エポキシ当量が220以下、好ましくは100~200の範囲内になるように選択することができる。また、(B)成分の数平均分子量は2,000~50,000、特に3,000~20,000の範囲内にあることが好ましい。

【0029】本発明の塗料において、(A)成分と(B)成分とは、一般に、該両成分中のエポキシ基のモル比が(A)成分:(B)成分=1:1~1:0.05、好ましくは1:0.8~1:0.2の範囲内となるようにして配合することができる。また、(A)成分と

(B)成分の平均エポキシ当量は、通常300以下、特に100~250の範囲内となるようにするのが好適である。

【0030】(C)成分:カチオン重合性触媒である。

【0031】(C)成分は、常温では不活性であるが加熱して臨界温度に達すると開裂してカチオンを発生し、カチオン重合を開始させるカチオン重合性触媒であって、例えば、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ などを陰イオン成分とする窒素系、イオウ、リンまたはヨードのオニウム塩を包含する。具体的には、以下に例示する化合物が好適である。

【0032】i) 4級アンモニウム塩型化合物:例えば、N,N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウム六フ

ッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウム四フッ化ホウ素、N,N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウム六フッ化アンチモンなど、ii) スルホニウム塩型化合物:例えば、トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化ヒ素、アデカCP-66(旭電化工業製)、アデカCP-77(旭電化工業製)、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素、ジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素など、

iii) ホスホニウム塩型化合物:例えば、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモンなど、

iv) ヨードニウム塩型化合物:例えば、ジフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-クロロフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-ブロムフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-p-トリルヨードニウム六フッ化ヒ素、フェニル(4-メトキシフェニル)ヨードニウム六フッ化ヒ素など。

【0033】これらのカチオン重合性触媒(C)は、臨界温度(例えば、約100~180℃、好ましくは約120~160℃)で約10~40分程度加熱すると開裂してカチオンを発生し、(A)成分の脂環式エポキシ基および(B)成分の水酸基、エポキシ基の相互間でのカチオン重合を開始させ、該両成分が架橋反応し三次元に硬化するのを促進するのに役立つ。

【0034】カチオン重合性触媒(C)の配合量は特に制限されないが、一般には、上記(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部あたり、0.05~10重量部、特に0.5~5重量部の範囲内が適している。

【0035】(D)成分:光官能性カチオン重合性触媒である。

【0036】本発明の塗料において、以上に述べた

(A)、(B)および(C)成分に、さらに(D)成分を加えることによって、光硬化性が付与され、その結果、塗面のタレなどを防止することができ、しかも、塗面に付着したゴミ、ブツなどを除去するためのサンディング(研磨)作業性も向上する。つまり、(A)、

(B)および(C)成分の3成分系では、塗膜の加熱硬化時にタレが発生することがあるが、これに(D)成分を加え、加熱前に照射して予備硬化させておくとタレを防止することができる。また、(A)、(B)および

10

20

30

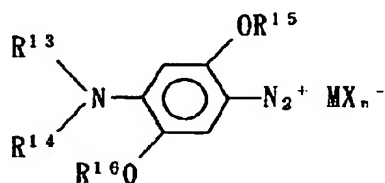
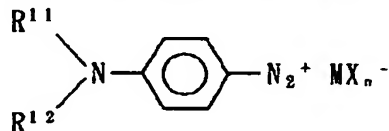
40

50

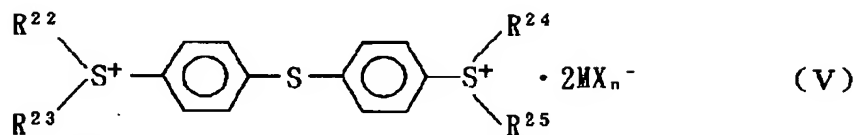
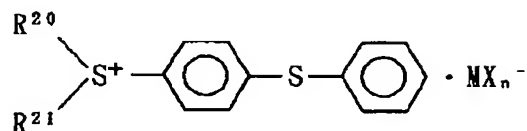
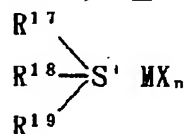
11

(C) 成分の 3 成分系では、加熱硬化した後の塗膜が硬質であり、ゴミ、ブツを除去するためのサンディングが困難であるが、これに (D) 成分を加え光照射して予備硬化させた塗膜では、サンディングを容易に行なうことができ、ゴミ、ブツの除去が簡単になる。

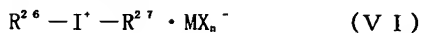
【0037】本発明に用いられる光官能性カチオン重合



【0040】ii) 下記一般式 (III)、(IV)、(V) で示されるスルホニウム塩：



【0042】iii) 下記一般式 (VI) で示されるヨードニウム塩：



iv) 下記一般式 (VII)、(VIII) で示される 40

性触媒 (D) としては、下記の化合物が挙げられる。

【0038】i) 下記一般式 (I)、(II) で示されるジアゾニウム塩：

【0039】

【化3】

【0041】

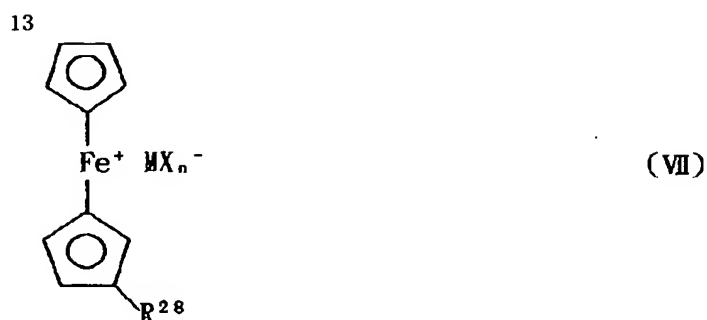
【化4】

金属化合物：

【0043】

【化5】

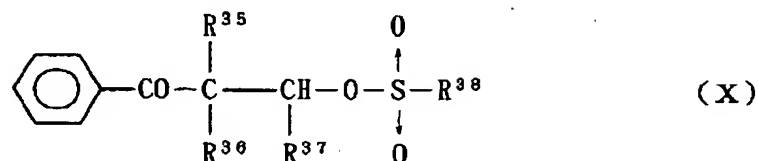
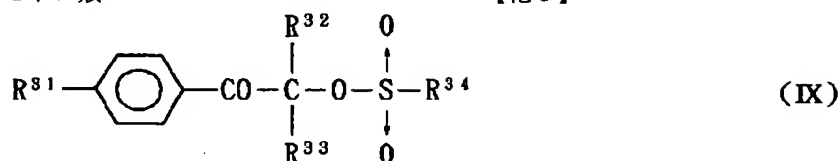




【0044】v) 下記一般式 (IX)、(X) で示されるスルホニウムアセトン類:

【0045】

【化6】



【0046】上記各式中、 $R^{11} \sim R^{36}$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、フェニル基、アリール基またはヒドロキシアルキル基を示し、 $MX_n$  は  $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$  または  $BF_4$  を示す。

【0047】これらの (D) 成分の添加配合量は、一般に (A) 成分と (B) 成分との合計固形分に対し、0.2~200重量%、好ましくは1~20重量%の範囲とすることができる。

【0048】さらに、(D) 成分として、vi) 光照射によってシラノール基を生ずるけい素化合物、vii) アルミニウム化合物の錯体などを使用することもできる。

【0049】このようなけい素化合物 vi) としては、ペルオキシシラン基、*o*-ニトロベンジルオキシ基、 $\alpha$ -ケトシリル基のいずれかを有するけい素化合物を用いることが好ましい。これらけい素化合物のうち、ペルオキシシラン基を有するものとしては次式で示されるものが包含される。

【0050】 $(R^{11})_n \cdot Si(O-O-R^{12})_{4-n}$

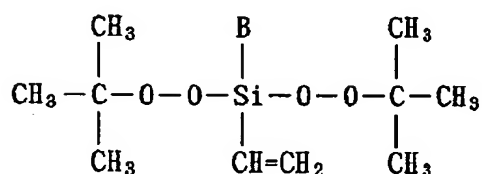
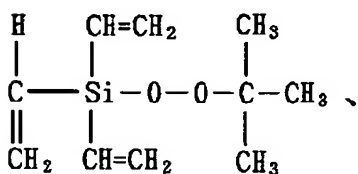
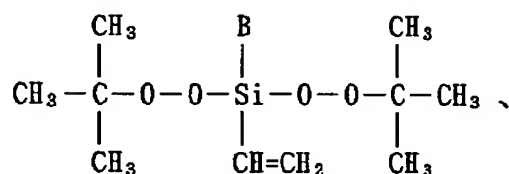
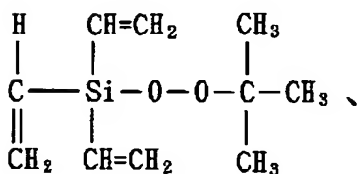
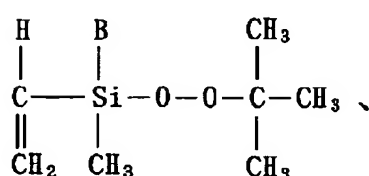
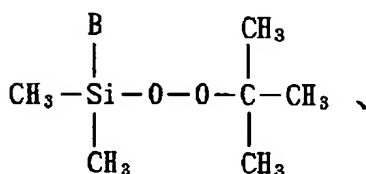
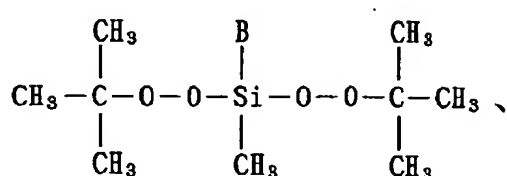
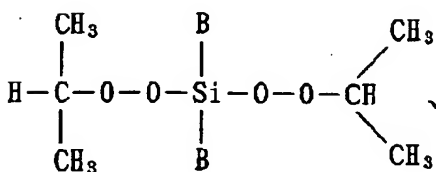
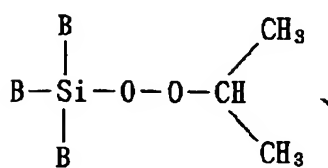
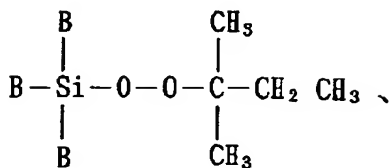
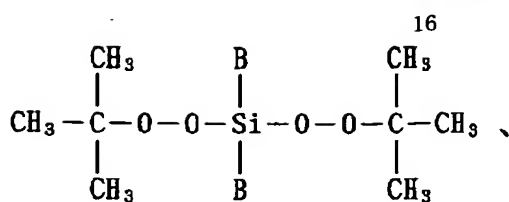
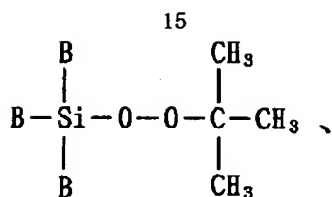
式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基またはアリールもしくはアラルキル基を示し、 $n$  は0~3の整数である。

【0051】ここで、炭素数1~5のアルキル基としては、たとえば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル基などがあげられ、アリールもしくはアラルキル基としては、たとえば、フェニル、ナフチル、アントラニル、ベンジル基などがあげられ、炭素数1~5のアルキル基およびアリールもしくはアラルキル基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0052】このようなけい素化合物の具体例としては下記のものが挙げられる。

【0053】

【化7】



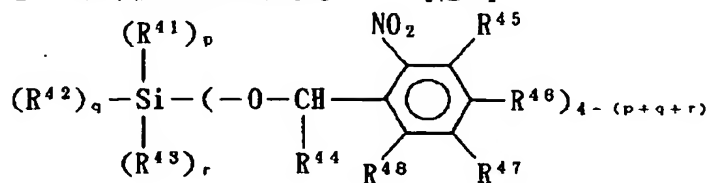
【0054】上記式中、Bはベンゼン核を示す。

のが包含される。

【0055】前記けい素化合物のうち、O-ニトロベン  
ジルオキシ基を有するものとしては下記式で示されるも

【0056】

【化8】



【0057】式中、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ は同一であっても異なっ  
ていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ビニ  
ル基、アリル基、炭素数1～10の非置換もしくは置換

アルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、非置換も  
しくは置換アリール基、アリールオキシ基またはシロキ  
シ基を示し、 $\text{R}^{44}$ は水素原子、炭素数1～10の非置換

若しくは置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基を示し、 $R^{16}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アセチル基、アリル基、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基またはアリールオキシ基を示し、 $p$ 、 $q$  および  $r$  は  $0 \leq p$ 、 $q$ 、 $r \leq 3$ 、 $1 \leq p+q+r \leq 3$  の条件を満たす整数である。

【0058】ここで、炭素数 1～10 の非置換若しくは置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、クロロメチル、クロロエチル、フルオロメチル、シアノメチル基などがあげられ、炭素数 1～10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ基などがあげられる。また、非置換若しくは置換アリール基としては、例えば、フェニル、 $p$ -メトキシフェニル、 $p$ -クロロフェニル基などがあげられる。

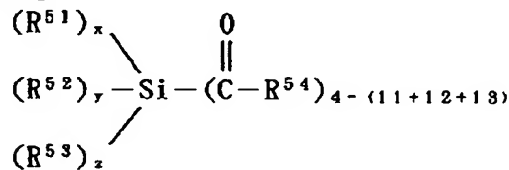
【0059】かくして上記式の化合物の具体例としては、 $p$ -トリフルオロメチルフェニルビニルメチルフェニル ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、 $t$ -ブチルメチルフェニル ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリエチル ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリ ( $2$ -クロロエチル) - $o$ -ニトロベンジルオキシシラン、トリ ( $p$ -トリフルオロメチルフェニル) - $o$ -ニトロベンジルオキシシラン、トリメチル [ $\alpha$ - ( $o$ -ニトロフェニル) - $o$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、ジメチルフェニル [ $\alpha$ - ( $o$ -ニトロフェニル) - $o$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、メチルフェニルジ [ $\alpha$ - ( $o$ -ニトロフェニル) - $o$ -ニトロベンジルオキシ] シラン、トリフェニル ( $\alpha$ -エチル- $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル ( $3$ -メチル- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル ( $3, 4, 5$ -トリメトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル ( $4, 5, 6$ -トリメトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル ( $5$ -メチル- $4$ -メトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル ( $4, 5$ -ジメチル- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル ( $4, 5$ -ジクロロ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル ( $2, 6$ -ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル ( $2, 4$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル ( $3$ -メトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル ( $3, 4$ -ジメトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シ

ラン、ジメチルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、メチルフェニルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルフェニルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、 $t$ -ブチルフェニルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジエチルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、 $2$ -クロロエチルフェニルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ ( $3$ -メトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ ( $3, 4$ -ジメトキシ- $2$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ ( $2, 6$ -ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ ( $2, 4$ -ジニトロベンジルオキシ) シラン、メチルトリ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、フェニルトリ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シラン、 $p$ -ビス ( $o$ -ニトロベンジルオキシジメチルシリル) ベンゼン、 $1, 1, 3, 3$ -テトラフェニル- $1, 3$ -ジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シロキサン、 $1, 1, 3, 3, 5, 5$ -ヘキサフェニル- $1, 5$ -ジ ( $o$ -ニトロベンジルオキシ) シロキサン、 $SiCl$  含有シリコーン樹脂と  $o$ -ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するけい素化合物などがあげられる。

【0060】さらに、けい素化合物のうち、 $\alpha$ -ケトシリル基を有するものとしては下記式で示されるものが挙げられる。

【0061】

【化9】



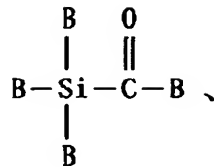
【0062】式中、 $x$ 、 $y$  および  $z$  はそれぞれ 0、1、2、3 の数を示し、 $x+y+z$  は 3 を超えることはなく、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$  および  $R^{54}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数 1～10 のアルキル基、アリール基、アリル基、ビニル基などの炭素化水素基、アリールオキシ基または炭素数 1～10 のアルコキシ基を示し、これらはハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OCH_3$  などの置換基を分子内に有していてもよい。

【0063】 $\alpha$ -ケトシリル基を有する化合物の具体例としては、下記のものが挙げられる。

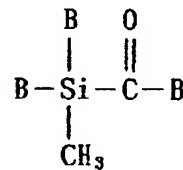
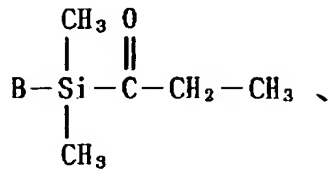
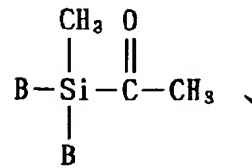
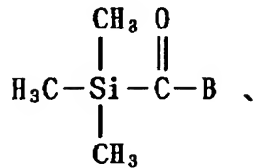
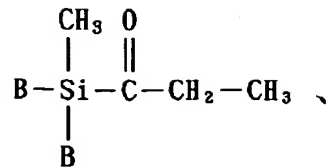
【0064】

【化10】

19



20



【0065】上記式中、Bはベンゼン核を示す。

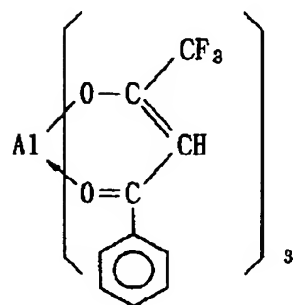
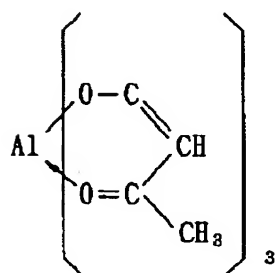
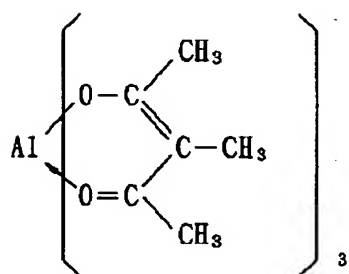
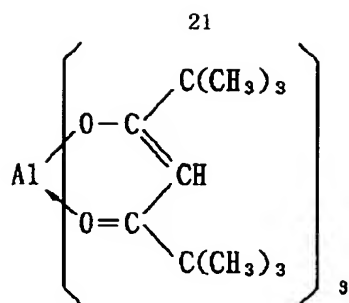
20

【0066】これらのけい素化合物の添加配合量は、一般に、(A)成分と(B)成分との合計固形分量に対し、0.01~20重量%、好ましくは1~10重量%の範囲内とすることができる。

【0067】また、前記のアルミニウム化合物(vii)の具体例としては、例えば、次のものが挙げられる：トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスプロポキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアレートアルミニウム、トリスブチレートアルミニウム、トリスプロピオナートアルミニウム、トリスイソプロピオナートアルミニウム、トリスアセチルアセトナートアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスエチルアセトアセタートアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダートアルミニウム、トリスジエチルマロラートアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタートアルミニウム、トリスブチルアセトアセタートアルミニウム、トリスジピバロイルメタナートアルミニウム、ジアセチルアセトナートジピバロイルメタナートアルミニウム、

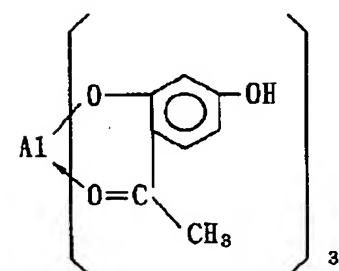
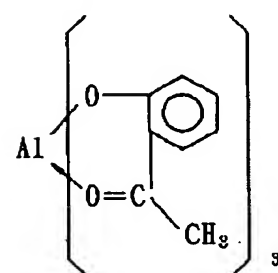
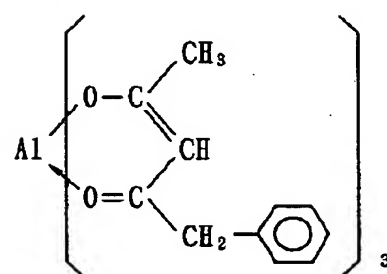
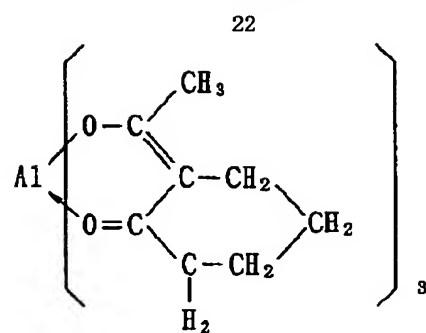
【0068】

【化11】



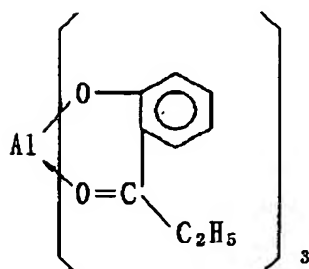
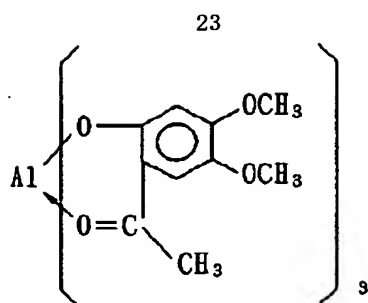
【 0 0 6 9 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 0 】

【 化 1 3 】



【0071】など。

【0072】これらのアルミニウム化合物は、1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、その添加配合量は、一般に、(A)成分と(B)成分との合計固形分量に対し、0.001～20重量%、好ましくは1～10重量%の範囲内とすることができる。

【0073】また、アルミニウム化合物の代わりに、同様の効果を有するチタン、ジルコニウムなどを含有する有機金属化合物を用いてもよい。

【0074】本発明の有機溶剤系塗料は、以上に述べたエポキシ化合物(A)、エポキシ基含有アクリル樹脂

(B)、カチオン重合性触媒(C)ならびに光官能性カチオン重合性触媒(D)を、有機溶剤に溶解または分散することにより調製することができる。使用しうる有機溶剤として、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸カルビノール、酢酸メトキシブチル、セロソルブ、酢酸セロソルブなどが挙げられるが、これらのみ制限されるものではない。

【0075】本発明の塗料には、使用目的等に応じて、上記成分に加え、さらに、着色顔料、干渉顔料、メタリック顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、流動調整剤、はじき防止剤などの通常の塗料用添加剤を適宜配合することができる。

【0076】本発明の塗料は各種の基材に塗装することができ、その塗膜の硬化は、光照射および加熱の両者により行うことが好ましく、例えば、i)塗膜中の有機溶剤を除去してから、光を照射して半硬化したのち、加熱により完全硬化する方法、ii)加熱により半硬化したのち、光を照射して完全硬化する方法などがあげられる。

【0077】具体的には、前記i)の塗膜中の有機溶剤

24

を除去してから、光を照射して半硬化したのち、加熱により完全硬化する方法において、塗膜中の有機溶剤除去は、例えば、室温乃至100℃の温度で1乃至30分程度放置することにより、塗膜中の有機溶剤含有率が10重量%以下となるまで行なうことが好ましく、この段階では塗膜は実質的に架橋反応していない。ついで、光照射してこの塗膜を半硬化させる。この光照射においては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプ、アルゴングロー放電管、メタルハライドランプなどを光源として用い、波長が180～700nmの光を、通常500～4000mJ/cm<sup>2</sup>の線量で照射して、塗膜のゲル分率が一般に10～60重量%、特に20～50重量%の範囲内となるまで硬化させることが好ましい。その後、塗膜を加熱して、塗膜のゲル分率が90重量%以上になるように完全硬化させる。加熱は、通常、100～180℃、好ましくは120～160℃の温度で10～40分程度行うことが適している。

【0078】また、上記ii)の加熱により半硬化したのち、光を照射して完全硬化する方法において、半硬化は、通常、60～120℃、好ましくは80～100℃の温度で10～40分程度加熱して、塗膜のゲル分率が10～60重量%、特に20～50重量%の範囲内になるように行うことが好ましく、また、光照射による完全硬化は、上記と同様の光源を利用して、波長180～700nmの光を、通常500～4000mJ/cm<sup>2</sup>の線量で照射して、塗膜のゲル分率が90重量%以上になるように完全硬化させることが好ましい。

【0079】本発明の塗料の完全硬化塗膜は硬質であるために、仕上り外観の向上を目的に研磨(サンディング)することは極めて困難であるが、上記のように2段階に別けて硬化させることにより、半硬化の段階で研磨し、その後、完全硬化することにより、研磨しやすく、仕上り外観のすぐれた塗膜が得られる。また、上記ii)の方法では、加熱は半硬化のためのみに行われるので、エネルギーコストの低減に有効である。

【0080】本発明の塗料は、金属製またはプラスチック製の自動車外板などの被塗物に直接、またはこれらの被塗物にあらかじめカチオン電着塗料などの下塗塗料および必要により中塗塗料を塗装した塗面などに、上塗塗料として、ソリッドカラーまたはメタリックに1コートで塗装することができる。塗装方法は、例えば、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどによって行なうことができ、膜厚は硬化塗膜で10～100μmの範囲内が適しており、また、塗膜の硬化は上記のi)またはii)の方法で行うことが好ましい。

【0081】本発明の塗料は、通常、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料または光干渉模様塗料として使用することもできるが、耐汚染性に優れた塗膜を形成することができるので、複層塗膜の最上層部の透明塗膜を形成

10

20

30

40

50

するクリアー塗料として使用することが最も好ましい。例えば、少なくとも 1 種の着色塗料および少なくとも 1 種のクリアー塗料を順次塗装して上塗複層塗膜を形成するにあたり、最上層のクリアー塗料として、本発明の塗料を使用する塗装方法があげられる。

【0082】この上塗複層塗膜の形成方法の具体例として、着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装する上塗り 2 コート仕上げにおいて、このクリアー塗料として本発明の塗料を使用する塗装法（塗装法 A）；着色塗料、第 1 クリアー塗料および第 2 クリアー塗料を順次塗装する上塗り 3 コート仕上げにおいて、第 2 クリアー塗料として本発明の塗料を使用する塗装法（塗装法 B）；さらに、第 1 着色塗料、第 2 着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装する上塗り 3 コート仕上げにおいて、クリアー塗料として本発明の塗料を使用する塗装法（塗装法 C）などがあげられる。

【0083】上記塗装法 A で使用される着色塗料としては、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料または光干渉模様塗料が包含され、樹脂成分、着色顔料および溶剤を含有する既知の熱硬化性塗料が適している。具体的には、該樹脂成分としては、架橋性官能基（例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシラン基など）を有するアクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれる 1 種以上の基体樹脂と、これらを架橋硬化させるためのアルキルエーテル化したメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物などから選ばれた 1 種以上の架橋剤成分とからなり、該両成分の合計重量を基準にして基体樹脂を 50～90 %、架橋剤成分を 50～10 % の比率で含有するものが好ましい。

【0084】該着色顔料にはソリッドカラー顔料、メタリック顔料および光干渉模様顔料が包含され、これらは単独でもしくは 2 種以上併用することが可能である。また、溶剤としては有機溶剤系が適しているが、水系であっても差し支えない。

【0085】塗装法 A は、例えば、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の材料のような被塗物に、直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料、中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させてから、上記着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などの方法で膜厚が硬化塗膜で約 10～約 50  $\mu\text{m}$  になるように塗装し、約 100～約 180℃、好ましくは約 120～約 160℃で約 10～約 40 分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、本発明の塗料からなるクリアー塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約 20～約 70  $\mu\text{m}$  になるように塗装し、架橋硬化させることによって行う、2 コート 1 ベイク方式（2C1B）または 2 コート 2 ベイク方式（2C2B）

が適している。

【0086】塗装法 A において、本発明の塗料からなるクリアー塗膜の硬化方法は、2C1B では、上記の i) の方法（塗膜中の有機溶剤除去→光照射して半硬化→加熱により完全硬化）で、そして 2C2B では、i) の方法または i i) の方法（加熱により半硬化→光照射して完全硬化）で行うことが好ましい。

【0087】塗装法 B で使用する着色塗料としては、上記塗装法 A で説明したと同様の着色塗料から選ばれる塗料を使用することができる。また、第 1 クリアー塗料は透明塗膜形成用塗料であり、上記着色塗料から着色顔料のほとんどもしくはすべてを除去してなる塗料または本発明の塗料などを使用することができる。そして、第 2 クリアー塗料として本発明の塗料を使用する。

【0088】塗装法 B は、具体的には、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の材料のような被塗物に、直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料、中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させてから、上記着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などの方法で膜厚が硬化塗膜で約 10～約 50  $\mu\text{m}$  になるように塗装し、約 100～約 180℃、好ましくは約 120～約 160℃で約 10～約 40 分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、該塗面に第 1 クリアー塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約 10～約 50  $\mu\text{m}$  になるように塗装し、約 100～約 180℃、好ましくは約 120～約 160℃で約 10～約 40 分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、第 2 クリアー塗料である本発明の塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約 10～約 50  $\mu\text{m}$  になるように塗装し、約 100～約 180℃、好ましくは約 120～約 160℃で約 10～約 40 分加熱して架橋硬化させることによって行う、3 コートベイク方式（3C1B）、3 コート 2 ベイク方式（3C2B）または 3 コート 3 ベイク方式（3C3B）が適している。

【0089】塗装法 B において、本発明の塗料からなるクリアー塗膜の硬化方法は、3C1B、3C2B では、上記の i) の方法（塗膜中の有機溶剤除去→光照射して半硬化→加熱により完全硬化）で、そして 3C3B では、i) の方法または i i) の方法（加熱により半硬化→光照射して完全硬化）で行うことが好ましい。

【0090】塗装法 C で使用する第 1 着色塗料としては、上記塗装法 A で説明したと同様の着色塗料から選ばれるソリッドカラー塗料やメタリック塗料が使用することができ、特にこのなかで素地を隠蔽できる塗料が好ましい。また、第 2 着色塗料としては、上記塗装法 A において着色塗料として例示したソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料のうち、素地（つまり第 1 着色塗料塗面）を透視できる程度の隠蔽性を有する着色透明塗膜を形成する塗料を使用することができ、そ

してクリアー塗料として本発明の塗料を使用する。

【0091】塗装法Cは、具体的には、自動車用の金属製もしくはプラスチック製の材料のような被塗物に、直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料、中塗塗料

(省略可能)を塗装し、硬化させてから、上記第1着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などの方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 $\mu$ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、該塗面に第2着色塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 $\mu$ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置させてから、クリアー塗料である本発明の塗料を同様な方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 $\mu$ mになるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させることによって行う、3C1B、3C2Bまたは3C3Bが適している。

【0092】塗装法Cにおいて、本発明の塗料からなるクリアー塗膜の硬化方法は、3C1B、3C2Bでは、上記のi)の方法(塗膜中の有機溶剤除去→光照射して半硬化→加熱により完全硬化)で、そして3C3Bでは、i)の方法またはii)の方法(加熱により半硬化→光照射して完全硬化)で行うことが好ましい。

#### 【0093】

【発明の効果】以上に述べた本発明によれば、次のような効果が得られる。

【0094】(1) 本発明の塗料により形成される硬化塗膜は、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料に比べ、耐候性などは同等もしくはそれ以上で、しかも耐酸性が顕著に優れている。

【0095】(2) 本発明の塗料により形成される硬化塗膜の耐酸性、耐候性は、カルボキシ基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とする酸エポキシ型塗料と同等もしくはそれ以上で、しかも長期耐汚染性が顕著に優れている。

【0096】(3) 本発明の塗料により形成される硬

化塗膜は、ツーコン硬度(20℃)を15以上にすることができ、塗膜が60℃以上の高温に晒されても軟化することはほとんどない。

【0097】(4) 本発明の塗料により形成される硬化塗膜は超硬質であるため、鳥糞、花粉、虫の死骸、排気ススなどの汚染性物質が付着しても、塗膜内部に浸み込むことがほとんどなく容易に拭き取ることができ、その部分の光沢や鮮映性などが低下することはない。

【0098】(5) 本発明の塗料による硬化塗膜は超硬質であるため、鉄粉、砂泥などが塗膜に付着またはめり込んだりすることがない。

【0099】(6) 本発明の塗料の完全硬化塗膜は硬質であるが、光照射および加熱による2段階硬化が可能であり、第1段階の半硬化塗膜の状態での研磨し、その後、完全硬化することにより、研磨しやすく、仕上り外観のすぐれた塗膜が得られる。さらに、加熱によるエネルギーコストの低減も可能である。

#### 【0100】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。部および%は特にことわらないかぎり重量に基づくものである。

#### 【0101】1. 試料

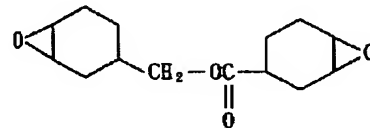
##### (A) 成分

(A-1): 「CEL-2021P」(ダイセル化学工業(株)製、商品名)、エポキシ当量130、理論分子量252、

構造式

#### 【0102】

##### 【化14】



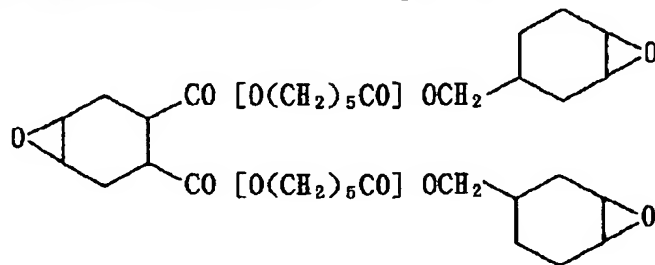
【0103】(A-2): 「エポリードGT302」

(ダイセル化学工業(株)製、商品名)、エポキシ当量240、理論分子量634、

構造式

#### 【0104】

##### 【化15】



#### 【0105】(B) 成分

(B-1): グリシジルメタクリレート650部、ヒド

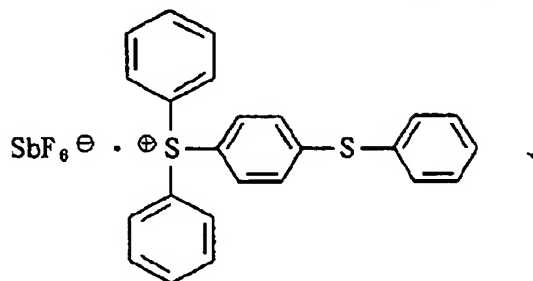
ロキシエチルアクリレート116部、n-ブチルアクリレート100部およびn-ブチルメタクリレート134



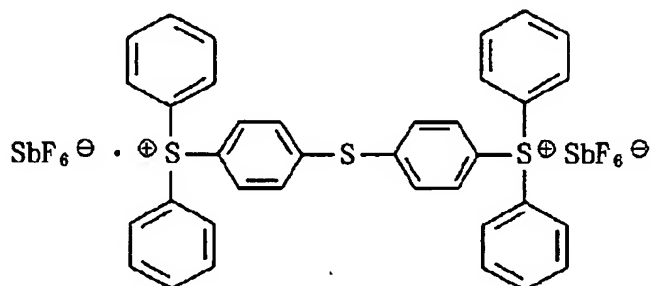
部を常法により溶液重合してなる、エポキシ当量 218、水酸基価 56、数平均分子量 10,000 のアクリル樹脂。

【0106】(B-2) : 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 850 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 65 部および n-ブチルアクリレート 85 部を常法により溶液重合してなる、エポキシ当量 216、水酸基価 28、数平均分子量 3,000 のアクリル樹脂。

【0107】(C) 成分



10 【化 16】



【0109】(D-2) : トリスアセチルアセトナトアルミニウム

(D-3) : トリフェニル (o-ニトロベンジルオキシ) シラン

## 2. 実施例 1~5

上記各成分を混合して塗料組成物を調製した。それらの配合比率を表 1 に示す。

【0110】表 1 において、

1) 各成分の配合量は固形分量である。

【0111】2) 平均 EP 当量は (A) 成分と (B) 成分との合計平均エポキシ当量である。

【0112】3) B/A モル比は (A) 成分のエポキシ基と (B) 成分のエポキシ基とのモル比である。

【0113】4) モダフローはモンサント社製、商品名、表面調整剤

5) 塗装工程の項の 3C2B は 3 コート 2 ベイクの略である。具体的には、カチオン電着塗料および中塗塗料を塗装し加熱硬化した被塗物に、アクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型メタリック塗料 (硬化膜厚 20 μ) およびアクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型第 1 ク

(C-1) : 「サンエイド S1-100」 (三新化学 (株) 製、商品名)、ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

(C-2) : N-α, α-ジメチルベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

(D) 成分

(D-1) : UCC (ユニオンカーバイド社) 製、UVI-6974 (2 種のスルホニウム塩の混合物)

【0108】

【化 16】

リヤー塗料 (硬化膜厚 25 μ) を塗装し、140℃で 30 分加熱して該両塗膜を硬化させてから、第 2 クリヤー塗料として本発明の実施例で得た塗料を硬化膜厚 25 μ になるように塗装し、60℃で 10 分間加熱して塗膜中の有機溶剤の殆ど (95%以上) を除去したのち、高圧水銀灯 180 w/cm にて線量 1000 mJ/cm<sup>2</sup> となるように紫外線を照射して第 2 クリヤー塗膜を半硬化 (アセトン抽出ゲル分率 50%) させてから、140℃で 30 分加熱して完全硬化させることからなる塗装法のことである。

【0114】6) 仕上り外観は目視評価の結果であり、○はツヤおよび平滑性などが良好、△はツヤおよび平滑性などかなり劣る、×はツヤおよび平滑性など著しく劣ることを示す。

【0115】7) 硬度は塗板を 20℃または 60℃に加熱し、その塗膜温度でツーコン硬度を測定した結果である。

【0116】8) 耐酸性は、塗面に 40% 硫酸水溶液を 0.4 cc 滴下し、熱風乾燥機で 60℃で 15 分加熱してから水洗したのち、目視評価した結果である。○は

全く異常を認めない、△はスポット跡が少し残る、×はシミ、白化またはフクレが著しいことを示す。

【0117】9) 耐鳥フン性は、野外で採取したハト糞を脱イオン水に混合して濃度30%とし、ディスパーで30分攪拌してからガーゼで濾過した濾液を試験液とし、この試験液0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオープンで70℃30分加熱したのち、水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、くもり、フクレが少し認められる、×はシミ、くもり、フクレが著しく認められることを示す。

【0118】10) 耐花粉性は、野外で採取したスギ花粉を脱イオン水で0.5%液とし、この0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオープンで65℃30分加熱したのち、水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、フクレ、チジミが少し認められる、×はシミ、チジミ、フクレが著しく認められることを示す。

【0119】11) 汚染除去性は、カーボンブラック（日本粉体工業技術協会製、試験用ダスト12種）0.25部と脱イオン水99.75部との混合液に硫酸を加えてpH3.0に調整した試験液を塗板に噴霧し、温度20℃、湿度70%の雰囲気中で17時間静置したのち、80℃の熱風乾燥機内で6時間加熱する。これを4サイクル繰り返してからスポンジで塗面を水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△は汚染が少し認められる、×は汚染が著しく認められることを示す。

#### 【0120】比較例1

実施例1における3C2Bの第2クリア塗料として使用した「本発明の実施例で得た塗料」を下記酸エポキシ系クリア塗料に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして行った。その性能試験結果を表1に示す。

【0121】クリア塗料：（酸エポキシ系）

マレイン酸のエタノール半エステル化物200部、アクリル酸50部、n-ブチルアクリレート200部、n-ブチルメタリレート350部およびスチレン200部からなる重合体（数平均分子量6000の酸基含有アクリル樹脂）の50%キシレン溶液と、グリシジルメタクリレート350部、ヒドロキシエチルメタクリレート130部、n-ブチルアクリレート300部、n-ブチルメタクリレート120部およびスチレン100部からなる重合体（数平均分子量10000のエポキシ基含有アクリル樹脂）の50%キシレン溶液とを固形分比で酸基含有アクリル樹脂/エポキシ基含有アクリル樹脂=60/40になるように混合し、さらにテトラエチルアンモニウムブロミドを樹脂固形分100部あたり0.5部添加する。

#### 【0122】比較例2

実施例1における3C2Bの第2クリア塗料として使用した「本発明の実施例で得た塗料」を下記水酸基含有アクリル樹脂-メラミン樹脂系クリア塗料に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして行った。その性能試験結果を表1に示す。

【0123】クリア塗料：（水酸基含有アクリル樹脂-メラミン樹脂系）

スチレン200部、ヒドロキシエチルメタクリレート200部、n-ブチルアクリレート200部、n-ブチルメタリレート300部および2-エチルヘキシルアクリレート100部からなる重合体（数平均分子量5000の水酸基含有アクリル樹脂）の50%キシレン溶液とメラミン樹脂（「ユーバン20SE-60」三井東圧社製、ブチルエーテル化メラミン樹脂）とを固形分比で水酸基含有アクリル樹脂/メラミン樹脂=60/40になるように混合する。

#### 【0124】

【表1】

表 1

|                     |     | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |
|---------------------|-----|-------|------|------|-------|------|
|                     |     | 1     | 2    | 3    | 1     | 2    |
| A-1                 |     | 50    | 50   |      |       |      |
| A-2                 |     |       |      | 60   |       |      |
| B-1                 |     | 50    |      | 40   |       |      |
| B-2                 |     |       | 50   |      |       |      |
| C-1                 |     | 0.5   | 0.5  |      |       |      |
| C-2                 |     |       |      | 0.5  |       |      |
| D-1                 |     |       | 0.5  |      |       |      |
| D-2                 |     | 0.5   |      | 0.5  |       |      |
| D-3                 |     | 1     |      | 1    |       |      |
| 平均E <sub>p</sub> 当量 |     | 174   | 173  | 231  |       |      |
| B/Aモル比              |     | 0.60  | 0.60 | 0.73 |       |      |
| モダフロー               |     | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2   | 0.2  |
| 塗装工程                |     | 3C2B  | 3C2B | 3C2B | 3C2B  | 3C2B |
| 仕上り外観               |     | ○     | ○    | ○    | ○     | ○    |
| 硬度                  | 20℃ | 20    | 18   | 18   | 10    | 9    |
|                     | 60℃ | 12    | 11   | 12   | 2     | 2    |
| 耐酸性                 |     | ○     | ○    | ○    | ○     | ×    |
| 耐鳥フン性               |     | ○     | ○    | ○    | △     | ×    |
| 耐花粉性                |     | ○     | ○    | ○    | ×     | ×    |
| 汚染除去性               |     | ○     | ○    | ○    | ×     | ×    |